

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ИМИТАЦИИ ФАКТОРОВ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

В.К. Милинчук, Э.Р. Клиншпонт, В.И. Белозеров, И.С. Хаврошина,

Э.И. Садиков

Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ.

249040 Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, 1.

Р

Рассмотрены результаты исследований кинетики генерации водорода гетерогенными композициями с алюминием, подвергнутым γ -облучению на воздухе, в различных водных растворах при комнатной температуре и отжигу при высокой температуре. Установлено, что кинетика генерации водорода зависит от дозы γ -облучения, температуры и состава водной среды. Изменения кинетики генерации водорода обусловлены превращениями покрытий оксида алюминия при воздействии факторов, имитирующих условия ядерных энергетических установок. Эффект превращения оксидных покрытий металлов следует учитывать при прогнозировании коррозионной стойкости конструкционных материалов в ЯЭУ.

Ключевые слова: алюминий, оксид алюминия, вода, водород, доза облучения, кинетика генерации, отжиг, превращение оксидного покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

В ядерных энергетических установках (ЯЭУ) высокую коррозионную стойкость конструкционных материалов обеспечивают пассивирующие оксидные покрытия, которые предохраняют чистый металл от прямого контакта с водой и водяным паром. Так цирконий и циркониевые сплавы покрыты слоем оксида циркония ZrO_2 , алюминий и алюминиевые сплавы – оксида алюминия Al_2O_3 . На примере алюминия установлено, что при удалении поверхностной оксидной пленки Al_2O_3 в щелочных растворах алюминий эффективно взаимодействует с водой с образованием водорода и твердого продукта [1 – 3]. Исследования накопления водорода в гидрореакционных гетерогенных композициях с алюминием показали, что кинетика процесса образования водорода позволяют судить о превращениях поверхностного оксидного покрытия алюминия при взаимодействии с химическим активатором, водой и кислородом воздуха. Поэтому изучение кинетических закономерностей накопления водорода в композициях, содержащих конструкционные материалы с оксидными покрытиями, может быть использовано для выяснения трансформаций поверхностного оксидного слоя алюминия при комплексном воздействии факторов, имитирующих условия ЯЭУ – ионизирующих излучений, высоких температур, водного теплоносителя, кислорода воздуха.

Представлены результаты исследований кинетических закономерностей генерации водорода гидрореакционными гетерогенными композициями, содержащими алюминий,

© В.К. Милинчук, Э.Р. Клиншпонт, В.И. Белозеров, И.С. Хаврошина, Э.И. Садиков, 2016

предварительно подвергнутый радиационной и термической обработке. С этой целью образцы алюминия облучали γ -излучением ^{60}Co при комнатной температуре на воздухе и в водных средах, моделирующих теплоноситель реактора ВВЭР. Образцы γ -облученного алюминия подвергались последующей термической обработке при 320°C на воздухе. На основании исследований кинетики накопления водорода сделаны предположения о превращениях поверхностного слоя оксида алюминия при имитации условий эксплуатации конструкционных материалов в водном теплоносителе реактора [4]. Алюминий исследуется как модельный металл по отношению к цирконию: в ряду напряжений металлов алюминий и цирконий располагаются рядом (стандартные электродные потенциалы в воде алюминия – 1.66 В, циркония – 1.59 В). Изучению физических свойств оксида алюминия посвящена обширная литература, например [5 – 17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были взяты образцы технического алюминия в виде алюминиевой пудры с удельной поверхностью $1.6 \text{ м}^2/\text{г}$ (марка ПАП-2, ГОСТ 5494-95). Частицы алюминия в пудре имеют пластинчатую форму и покрыты тонкой оксидной и жировой пленкой. Насыпная плотность пудры составляет около $0.15 - 0.30 \text{ г}/\text{см}^3$, содержание активного алюминия 85 – 93%. Средняя толщина лепестков алюминиевой пудры составляет приблизительно $0.25 - 0.50 \text{ мкм}$, а средний линейный размер $20 - 30 \text{ мкм}$. В качестве активатора алюминия была взята соль кристаллогидрат метасиликата натрия состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления 48°C и константой гидролиза 10^{-3} .

Алюминиевую пудру помещали в толстостенные стеклянные сосуды объемом 500 мл и облучали при комнатной температуре на γ -источнике ^{60}Co дозами 1.0, 2.0 и 5.0 МГр при мощности поглощенной дозы $1.5 \text{ Гр}/\text{с}$. На воздухе, в дистиллированной воде, растворе борной кислоты (5 г/л 20% содержание кислоты), растворе борной кислоты и гидроксида калия ($\text{pH} = 8$) образцы облучали дозой 1.0 МГр. Отжиг образцов исходного и γ -облученного алюминия проводили при 320°C на воздухе в муфельной печи модели SNOL-4/900 в следующем режиме: отжиг образца в течение примерно 6 ч, затем выдержка образца при комнатной температуре в течение примерно 17 ч, повторный отжиг в течение ~ 6 ч и т.д. до набора нужной длительности отжига.

Исследование кинетики накопления водорода включает в себя следующие процедуры. Реакционная смесь приготавливается путем тщательного перемешивания алюминиевой пудры (исходной, γ -облученной, отожженной) и кристаллогидрата метасиликата натрия в определенной пропорции с добавлением дистиллированной воды. Навеска смеси загружалась в стеклянную колбу объемом 500 мл с трубкой для отвода водорода через воду в измерительную ячейку установки. Реакционный сосуд помещался в термостат и нагревался до заданной температуры. Мониторинг генерации водорода проводился путем измерения количества выделившегося водорода в измерительной ячейке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс формирования слоя оксида алюминия Al_2O_3 на поверхности алюминия является двусторонним, т.е. на одной стороне этого слоя реакция идет на поверхности раздела двух твердых фаз алюминий – слой оксида алюминия, на другой – твердый слой оксида алюминия, вода и кислород воздуха. В образующемся оксиде растворяются избыточный против стехиометрии алюминий, вода и кислород, и слой оксида алюминия представляет собой двухстороннюю нестехиометрическую фазу. В воздушной среде с каждой стороны слоя идут два потока заряженных частиц: со стороны металла – поток металла и электронов, со стороны газовой фазы – поток ионов кислорода и дырок. Толщина оксидного слоя растет за счет потока катионов и анионов [18].

Образующаяся пленка оксида алюминия толщиной от 1 до 100 нм состоит из двух слоев – внутреннего компактного кристаллического слоя, прилегающего к металлу, и

внешнего пористого слоя [19]. Высокую механическую прочность оксидной пленке обеспечивает внутренний кристаллический слой толщиной 1 – 3 нм, плотно контактирующий с металлом. Верхний рыхлый слой пленки со структурой байерита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ представляет собой моноклинную гидроксид.

В условиях нашего эксперимента гетерогенная композиция состава «твердый алюминий - слой оксида алюминия - вода, кислород» подвергается прямому облучению γ -излучением, воздействию энергии, передающейся от алюминия к оксидному слою в форме возбуждений и заряженных частиц, а также воздействию кислорода воздуха, промежуточных активных частиц и стабильных продуктов радиолиза воды. О характере превращений слоя оксида алюминия при воздействии этих факторов можно высказать предположения на основании изучения кинетики образования водорода в композициях, содержащих алюминий, предварительно подвергнутый радиационной, термической и химической обработке.

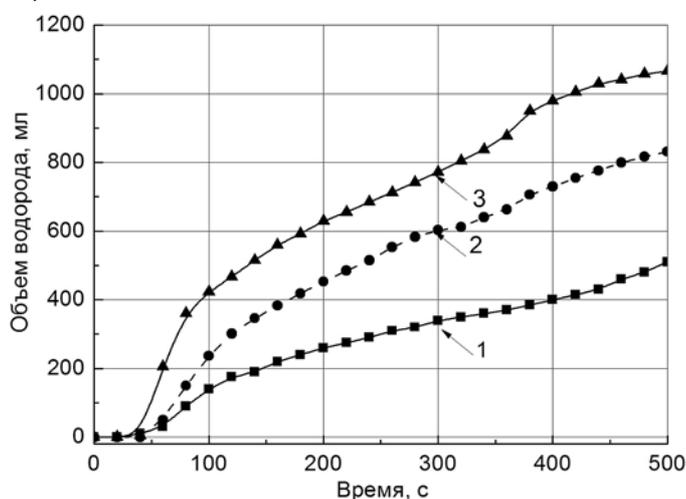
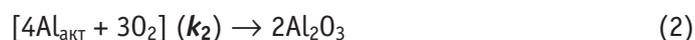


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося водорода от времени протекания реакции: 1 – композиция с исходным алюминием; 2, 3 – композиции с алюминием, γ -облученным на воздухе при комнатной температуре дозой 1 и 2 МГр соответственно. Композиция состава: 1 г алюминия, 2 г кристаллогидрата метасиликата натрия и 10 г дистиллированной воды

На кинетических кривых, описывающих зависимость количества водорода, образующегося композицией с исходным и γ -облученным алюминием, можно выделить участки, относящиеся к трем стадиям твердофазных реакций: начальной, основной и заключительной (рис. 1). Характерной особенностью начальной стадии является наличие индукционного периода, в течение которого процесс образования водорода идет медленно. Это обусловлено тем, что алюминий покрыт оксидным слоем Al_2O_3 , не допускающим прямого соприкосновения реагентов – чистого алюминия и воды. Наличие квазистационарного оксидного слоя обусловлено одновременным протеканием с близкими скоростями трех конкурирующих процессов: с одной стороны, разрушение оксидного слоя Al_2O_3 при взаимодействии с химическим активатором в щелочной среде с образованием активированного алюминия (без оксидного слоя) и стабильного продукта:

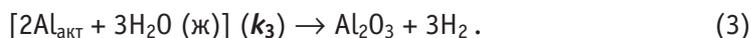


с другой стороны, восстановление слоя оксида алюминия за счет быстрой реакции активированного алюминия с кислородом:



и реакции активированного алюминия с водой с образованием оксида алюминия и во-

дорода:



Растворение оксидной пленки в щелочной среде связано с действием гидроксил-иона OH^- химического активатора. В зависимости от соотношения констант скоростей этих реакций и их концентраций устанавливается квазистационарное отношение концентраций оксида алюминия и активированного алюминия. По мере снижения концентрации оксида алюминия в композиции увеличивается скорость генерации водорода. Толщина слоя оксида алюминия много меньше толщины частиц алюминия (~0.5 мкм). Такое состояние гетерогенной композиции позволяет определить характер кинетических закономерностей накопления водорода в зависимости от соотношения констант скоростей активации и окисления поверхности алюминия [2].

Начальная стадия заканчивается быстрым нарастанием скорости образования водорода после того, как активатор нарушит сплошность слоя оксида алюминия, создав в нем протяженные микродефекты в качестве транспортных путей для подвода молекул воды к активированному металлу. Молекулы воды с константой скорости k_3 взаимодействуют с активированным алюминием с образованием оксида алюминия и водорода (стандартные термодинамические функции взаимодействия воды с алюминием при 298 К: $\Delta H^\circ = -272.8$ кДж/моль, $\Delta G^\circ = -287.8$ кДж/моль) – см. уравнение (3).

Как видно на рис. 1, кривые накопления водорода для композиций, содержащих алюминий, γ -облученный дозой 1.0 МГр (кривая 2) и 2.0 МГр (кривая 3) на воздухе при комнатной температуре, подобны кривой для композиции с необлученным алюминием (кривая 1). Это свидетельствует о том, что в композициях до и после γ -облучения протекают одинаковые твердофазные реакции. Однако уменьшение индукционного периода свидетельствует об изменении исходного физико-химического состояния оксида алюминия, которое сопровождается увеличением скорости взаимодействия активатора с оксидом алюминия. Как следствие, при γ -облучении на воздухе оксидный слой претерпевает превращения, изменяющие его реакционную способность по отношению к химическому активатору, о чем свидетельствует увеличение скорости генерации водорода после облучения дозой 1.0 МГр примерно в два раза и дозой 2.0 МГр примерно в три раза.

О характере превращений оксидного слоя в водном теплоносителе можно судить на основании исследований кинетики накопления водорода в композициях с алюминием, γ -облученным при комнатной температуре в водных средах, моделирующих теплоноситель реактора типа ВВЭР. На рисунке 2 приведены кривые накопления водорода в композициях, содержащих алюминий, γ -облученный дозой 1 МГр при комнатной температуре на воздухе (кривая 1), в дистиллированной воде (кривая 2), 20%-ом водном растворе борной кислоты (кривая 3) и в водном растворе борной кислоты с гидроксидом калия ($\text{pH} = 8$) (кривая 4). По сравнению с облучением в воздушной среде при γ -облучении в дистиллированной воде скорость генерации водорода увеличивается на ~15%, в водном растворе борной кислоты в ~ 2.0 раза, в растворе борной кислоты с едким кали в ~ 4.5 раза. Значительное увеличение образования водорода в композициях с алюминием, облученным в водных растворах, свидетельствует об активном участии продуктов радиолитического теплоносителя и корректирующих добавок в процессах взаимодействия с оксидным слоем. В композициях с алюминием радиолитический процесс воды протекает по известному механизму с образованием промежуточных активных частиц, радиационно-химические выходы которых (G частиц/100 эВ) составляют гидратированные электроны – 3.0, радикалы OH^- – 2.9, радикалы H^- – 0.6, катионы водорода H^+ – 3.3, гидроксил-ионы OH^- – 0.5 [20]. Кроме того, водный теплоноситель содержит кислород, борную кислоту, гидроксид калия, хлорид- и фторид-ионы, примеси продуктов коррозии конструктивных материалов активной зоны, а также образующиеся при радиолитическом водород

($G = 0.45$) и пероксид водорода ($G = 0.8$), которые участвуют в реакциях с оксидом алюминия. К сожалению, сведения о закономерностях радиационно-химических превращений водных систем такого сложного химического состава в литературе отсутствуют. Очевидно, в водном теплоносителе оксидные покрытия алюминия подвергаются воздействию совокупности всех этих реагентов, приводящие к снижению химической стойкости и растворению поверхностного слоя оксида алюминия в присутствии химического активатора по реакции (1).

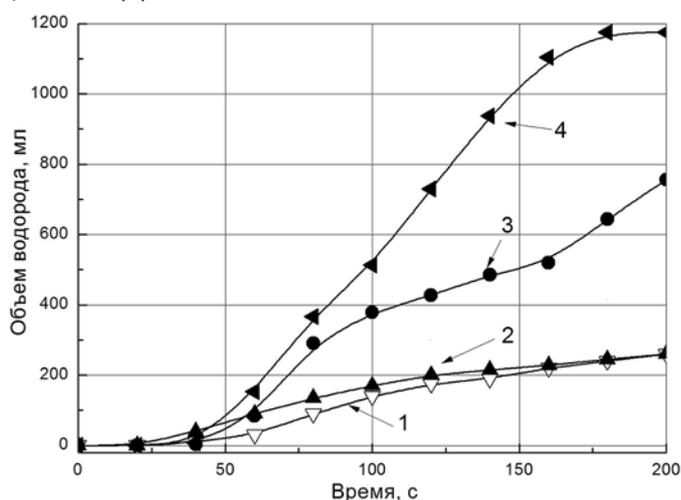


Рис. 2. Кривые накопления водорода в композициях, содержащих алюминий, γ -облученный дозой 1.0 МГр при комнатной температуре: 1 – на воздухе; 2 – в дистиллированной воде; 3 – в 20%-ном водном растворе борной кислоты; 4 – в водном растворе борной кислоты с гидроксидом калия. Композиция состава: 1 г алюминия, 2 г кристаллогидрата метасиликата натрия и 10 г дистиллированной воды

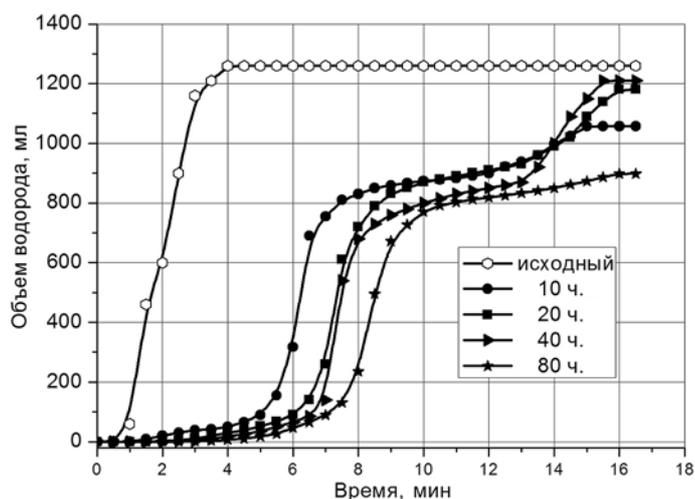


Рис. 3. Кривые накопления водорода в композициях, содержащих исходный алюминий (1) и алюминий, отожженный на воздухе при 320°C в течение 10 ч (2), 20 ч (3), 40 ч (4) и 80 ч (5). Композиция состава: 1 г алюминия, 2 г кристаллогидрата метасиликата натрия и 10 г дистиллированной воды

На рисунке 3 представлены кривые накопления водорода в композициях с исходным алюминием (кривая 1) и алюминием, отожженным на воздухе при 320°C в течение 10 ч (кривая 2), 20 ч (кривая 3), 40 ч (кривая 4) и 80 ч (кривая 5). Видно существенное отличие в форме кривых для композиций с исходным алюминием (кривая 1) и для композиций с отожженными образцами алюминия (кривые 2 – 5), а именно, в композициях с отожженным алюминием, наряду с изменением формы кривых, приблизительно в пять –

шесть раз больше величина индукционного участка для композиции с неотожженным образцом алюминия. Отметим слабое влияние длительности отжига на величину индукционного периода. Идентичность кривых 2 – 5 и слабая зависимость величины индукционного участка от длительности отжига свидетельствуют о большой скорости формирования оксидного слоя по реакциям (2) и (3). Из различия форм кривой 1 и кривых 2 – 5 следует, что при отжиге на поверхности алюминия образуется оксидный слой с новыми свойствами, взаимодействие которого с химическим активатором отличается от взаимодействия оксидного слоя исходного алюминия.

О влиянии γ -облучения на кривые накопления водорода можно судить по данным, представленным на рис. 4. Видно, что кривые накопления водорода у композиций, содержащих алюминий, γ -облученный дозами 1, 2 и 5 МГр и затем отожженный на воздухе при 320°C в течение 40 ч, имеют такую же форму, как и кривые накопления водорода у композиций, содержащих отожженный необлученный алюминий. Из этого следует, что на необлученном и облученном алюминии при отжиге происходит формирование оксидного слоя идентичного состава, и предварительное γ -облучение алюминия не оказывает значительного влияния на термоокислительный процесс на поверхности металла.

Образование больших индукционных периодов при отжиге исходных и облученных образцов алюминия обусловлено влиянием температуры на оксидную пленку. Предполагается, что на воздухе, насыщенном водой, до 90°C пленка оксида алюминия, прилегающая к металлу, имеет аморфное строение, а верхний слой имеет структуру байерита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, представляющую собой моноклинную гидроксид [19]. Повышение температуры выше 100°C приводит к образованию гидратированного оксида – бемита $Al_2O_3 \cdot H_2O$, имеющего ромбическую структуру.

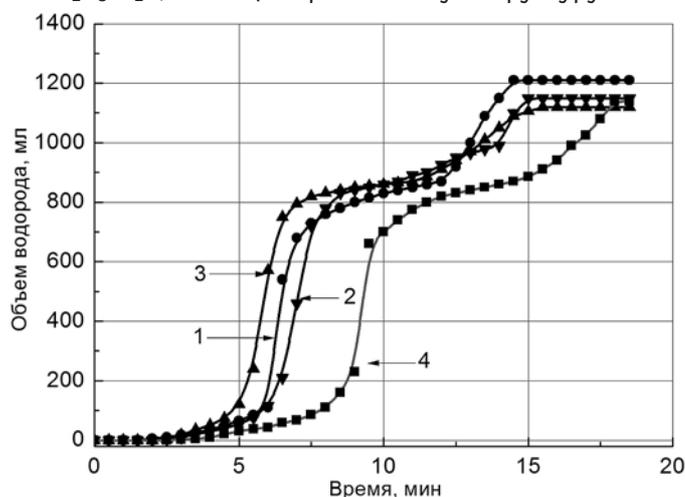


Рис. 4. Кривые накопления водорода в композициях, содержащих алюминий, отожженный на воздухе в течение 40 ч (1); алюминий, γ -облученный на воздухе при комнатной температуре дозами 1.0 МГр (2), 2 МГр (3), 5 МГр (4) и затем отожженный на воздухе в течение 40 ч. Композиция состава: 1 г алюминия, 2 г кристаллогидрата метасиликата натрия и 10 г дистиллированной воды

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов исследований кинетических закономерностей генерации водорода композициями с алюминием следует, что кинетический метод позволяет получать ценные сведения о химических превращениях оксидных покрытий алюминия при воздействии факторов, имитирующих условия активной зоны реакторов типа ВВЭР. Оксидные покрытия алюминия при воздействии радиации, высокой температуры, продуктов радиолиза водной среды, кислорода претерпевают

превращения, приводящие к нарушению сплошности оксидной пленки алюминия. К участкам образующегося «чистого» металла по дефектам структуры покрытий диффундируют молекулы воды, экзотермические реакции которых приводят к коррозии алюминия с образованием молекулярного водорода и твердых продуктов. Механизм участия водорода и твердых продуктов в разрушении оксидного покрытия алюминия изучается. Обнаруженные процессы превращения оксидных покрытий металлов следует учитывать при разработке моделей коррозии конструкционных материалов в условиях комплексного воздействия факторов активной зоны ЯЭУ.

Литература

1. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Белозеров В.И., Ананьева О.А., Ларичева Т.Е., Куницына Т.Е. Химическое разложение воды на водород в гетерогенных алюминийсодержащих композициях. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2014. – № 4. – С. 32 – 38.
2. Клишпонт Э.Р., Рошкеттаев Б.М., Милинчук В.К. Кинетика накопления водорода при химическом разложении воды в гетерогенных композициях. // Альтернативная энергетика и экология. – ISJAEЕ. – 2012. – № 9. – С. 116 – 120.
3. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Белозеров В.И. Автономный генератор водорода на основе химического разложения воды алюминием. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2015. – № 2. – С. 49 – 59.
4. Рошкеттаев Б.М. Водно-химический режим АЭС с реакторами ВВЭР-1000 и РБМК-1000. Учебное пособие. – М.: НИЯУ «МИФИ», 2010. – 132 с.
5. Масляев С.А., Морозов Е.В., Ромахин П.А. и др. Повреждаемость оксида алюминия мощными потоками ионов, плазмы и лазерного излучения. // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 3. – С. 5-17.
6. Kortov V.S., Nikiforov S.V., Moiseikin E.V., Vokhmintsev A.S., Simanov A.G. Luminescent and Dosimetric Properties of Nanostructured Ceramics Based on Aluminum Oxide. // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – No. 10. – PP. 2088–2093.
7. Schembri V.L., Heijmen B.J. Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide ($Al_2O_3:C$) for film dosimetry in radiotherapy. *Med Phys.* – 2007. – Vol. 34. – No. 6. – PP. 2113-2118.
8. Wang Hu Bi, Zeale Y.W. Performance of Al_2O_3 : optically stimulated luminescence dosimeters for clinical radiation therapy applications. // Australas Phys Eng Sci Med. – 2009. – Vol. 32. – No. 4. – PP. 226-232.
9. Azorin J.L., Esparza A, Falcony C, Rivera T, Garcia M, Martinez E. Preparation and thermoluminescence properties of aluminium oxide doped with europium. // Radiat Prot Dosimetry. – 2002. – Vol. 100. – No (1-4). – PP. 277-280.
10. De Azevedo W.M., De Oliveira G.B., Da Silva E.F. Jr, Khoury H.J., Oliveira de Jesus E.F. Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanoporous aluminium oxide detectors. // Radiat Prot Dosimetry. – 2006. – Vol. 119. – No. 1- 4. – PP. 201-205.
11. Huang Guanglin, Wang J. ESR study on radiation grafting reaction of Al_2O_3 . // Radiation Physics and Chemistry. – 1993. – Vol. 42. – No. 1–3. – PP. 61-63.
12. Nagabhushana K.R., Lakshminarasappa B.N., Chandrappa G.T., Haranath D. Swift heavy ion induced photoluminescence studies in Aluminum oxide. // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. – 2007. – Vol. 162. – No. 5. – PP. 325-332.
13. Andreev N.S., Emeline A.V., Polikhova S.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photoinduced adsorption of hydrogen and methane on gamma-alumina. The photoinduced chesorluminescence (PhICL) effect. // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – No. 1. – PP. 129-135.
14. Abdulghani Kerm. The study of some properties of Aluminum Oxide Al_2O_3 Irradiated with Heavy Ions. // International Journal of Pure and Applied Physics. – 2009. – Vol. 5. – No. 3. – PP. 231–237.
15. Зацепин Д.А., Черкашенко В.М., Курмаев Е.З. и др. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3 . // Физика твердого тела. –

2004. – Том 46. – №. 11. – С. 2064-2968.

16. *Gadzhieva N.N.* The radiation Oxidation of Aluminum in Contact with Water.// Protection of Metals. – 2007. – Vol. 43. – No. 4. – PP. 383-387.

17. *Hickman B.S., Walker D.G.* The effect of neutron irradiation on aluminium oxide. // Journal of Nuclear Materials. – 1966. – Vol. 18. – No. 2. – PP. 197-205.

18. *Ковтуненко П.В.* Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа. 1993. – 352 с.

19. *Калин Б.А., Платонов П.А., Тузов Ю.В., Чернов И.И., Штромбах Я.И.* Конструкционные материалы ядерной техники. – М.: НИЯУ «МИФЙ», 2012. – 736 с.

20. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 440 с.

Поступила в редакцию 11.03.2016 г.

Авторы

Милинчук Виктор Константинович, профессор, доктор хим. наук

E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Клиншпонт Эдуард Рейнгольдович, доцент, кандидат хим. наук

E-mail: kedward314@gmail.com

Белозеров Владимир Иванович, доцент, кандидат техн. наук

E-mail: v.i.belozеров@iate.obninsk.ru

Хаврошина Ирина Сергеевна, студентка кафедры общей и специальной химии

Садиков Эльнар Ильфатович, студент кафедры общей и специальной химии

UDC 620.9+544 (075)

THE TRANSFORMATION OF THE OXIDE COATINGS OF ALUMINIUM BY IMITATION FACTORS OF NUCLEAR POWER PLANTS

Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Belozеров V.I., Khavroshina I.S., Sadikov E.I.

Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, National Research Nuclear University «MEPhI».

1, Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249020 Russia

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the kinetics of hydrogen generation by heterogeneous compositions with aluminum exposed to γ -irradiation in air, various aqueous solutions at room temperature and high temperature annealing. It is established that the kinetics of hydrogen generation depends on the dose of γ -irradiation, temperature and composition of the aqueous medium. Changes in hydrogen generation kinetics are due to transformations of aluminium oxide coatings induced by factors simulating the NPP conditions. The effect of metal oxide coating transformations should be considered in predicting the corrosion resistance of NPP structural materials.

The studied kinetics of hydrogen generation by compositions with aluminum has shown that a kinetic method allows valuable information to be obtained on chemical transformations of aluminum oxide coatings under the action of factors simulating the PWR core. Being exposed to radiation, high temperature, aqueous medium radiolysis products and oxygen, aluminum oxide coatings undergo transformations

which result in violations of aluminum oxide film integrity. Water molecules, the exothermal reactions of which lead to aluminum corrosion with the formation of molecular hydrogen and solid products, diffuse to the formed "pure" metal areas through structural coating defects. The mechanism of hydrogen and solid product contribution to oxide coating destruction of aluminum is being studied.

Key words: aluminium, aluminium oxide, water, hydrogen, irradiation dose, the kinetics of generation, annealing, transformation of the oxide coating.

REFERENCES

1. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Belozеров V.I., Ananyeva O.A., Laricheva T.E., Kunitsyna T.E. Himicheskoe raslozhenie vody na vodorod v geterogennih aluminisoderzhaschih kompozitsiyah [The chemical decomposition of water into hydrogen of aluminum in heterogeneous compositions]. *Izvestia Visshikh Uchebnikh Zavedeniy. Yadernaya Energetika*. 2014, no. 4, pp. 32 – 38 (in Russian).
2. Klinshpont E.R., Roschektaev B.M., Milinchuk V.K. Kinetika nakopleniya vodoroda pri chimicheskoy razlozhenii vody v geterogennih kompozitsiyah. [Kinetics of the accumulation of hydrogen in chemical decomposition of water in heterogeneous compositions.] *Alternativnaya energetika i ekologiya*. ISJAE. 2012, no. 9, pp. 116 – 120 (in Russian).
3. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Belozеров V.I. Avtonomnyy generator vodoroda na osnove himicheskogo razlozheniya vody alumiiniyem. [Standalone hydrogen generator based on the chemical decomposition of water with aluminum.] *Izvestia Visshikh Uchebnikh Zavedeniy. Yadernaya Energetika*. 2015, no. 2, pp. 49 – 59 (in Russian).
4. Roschektaev B.M. Vodno-chimicheskoy rezhim AES s reaktorami VVER-1000 i RBMK-1000 [The water - chemical mode of NPP with VVER-1000 and RBMK-1000] Moscow. NRNU MEPhI Publ., 2010. 132 p. (in Russian).
5. Maslyaev S.A., Morozov E.V., Romahin P.A., Pimenov V.N., Gribkov V.A., Tihonov A., Bondarenko G.G., Dubrovskiy A.V., Kazilin E.E., Sasinovskaya I.P., Sinitsyna O.V. Povrezhdaemost oksida alyuminiya moshhnymi impulsnymi potokami ionov, plazmy i lazernogo izlucheniya. *Fizika i himiya obrabotki materialov*. 2015, no. 3, pp. 5-17 (in Russian).
6. Kortov V.S., Nikiforov S.V., Moiseikin E.V., Vokhmintsev A.S., Simanov A.G. Luminescent and Dosimetric Properties of Nanostructured Ceramics Based on Aluminum Oxide. *Physics of the Solid State*. 2013, v. 55, no. 10, pp. 2088–2093.
7. Schembri V.L., Heijmen B.J. Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide ($Al_2O_3:C$) for film dosimetry in radiotherapy. *Med Phys*. 2007, v. 34(6), pp. 2113- 2118.
8. Wang Hu Bi, Zeale Y.W. Performance of Al_2O_3 : optically stimulated luminescence dosimeters for clinical radiation therapy applications. *Australas Phys Eng Sci Med*. 2009, v.32, no. 4, pp. 226-232.
9. Azorin J.L., Esparza A, Falcony C, Rivera T, Garcia M, Martinez E. Preparation and thermoluminescence properties of aluminium oxide doped with europium. *Radiat Prot Dosimetry*. 2002, v.100, no. 1-4, pp. 277-280.
10. De Azevedo W.M., De Oliveira G.B., Da Silva E.F. Jr, Khoury H.J., Oliveira de Jesus E.F. Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanoporous aluminium oxide detectors. *Radiat Prot Dosimetry*. 2006, v.119, no 1-4, pp. 201-205.
11. Huang Guanglin, Wang J. ESR study on radiation grafting reaction of Al_2O_3 . *Radiation Physics and Chemistry*. 1993, v. 42, no. 1–3, pp. 61-63.
12. Nagabhushana K.R., Lakshminarasappa B.N., Chandrappa G.T., Haranath D.. Swift heavy ion induced photoluminescence studies in Aluminum oxide. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2007, v. 162, no. 5, pp. 325-332.
13. Andreev N.S., Emeline A.V., Polikhova S.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photoinduced adsorption of hydrogen and methane on gamma-alumina. The photoinduced chesoluminescence (PhICL) effect. *Langmuir*. 2004, v. 20, no. 1, pp. 129-135.
14. Abdulghani Kerm. The study of some properties of Aluminum Oxide Al_2O_3 Irradiated with Heavy Ions. *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2009, v. 5, no. 3, pp. 231–237.

15. Zacepin D.A., Cherkashenko V.M., Kurmaev E.Z., Shamin S.N., Fedorenko V.V., Skorikov N.A., Plastinin S.V., Gavrilov N.V., Medvedev A.I., Cholax S.O. Rentgenoemissionnoe issledovanie elektronnoj struktury nanokristallicheskogo Al_2O_3 . *Fizika tverdogo tela*. 2004, v. 46, no. 11. pp. 2064-2968 (in Russian).
16. Gadzhieva N.N. The radiation Oxidation of Aluminum in Contact with Water. *Protection of Metals*. 2007, v. 43, no. 4, pp. 383-387.
17. Hickman B.S., Walker D.G. The effect of neutron irradiation on aluminium oxide. *Journal of Nuclear Materials*. 1966, v. 18, no. 2, pp. 197-205.
18. Kovtunenکو P.V. Fizicheskaya himiya tvyordogo tela. Kristally s defectami. [Physical chemistry of solids. The crystals with defects.] Manual for chemical technology universities. Moscow. Vysshaya shkola Publ., 1993. 352 p. (in Russian).
19. Kalin B.A., Platonov P.A., Tuzov Yu.V., Chernov I.I., Shtrombakh Ya.I. Fizicheskoe materialovedenie. V. 6. Konstruktsionnyie materialy yadernoj tehniki [Materials of construction of nuclear technology]. Moscow. NRNU MEPhI Publ., 2012. 736 p. (in Russian).
20. Pikaev A.K. Sovremennaya radiacionnaya himiya [Modern radiation chemistry. Radiolysis gases and liquid]. Moscow. Nauka Publ., 1986. 440 p. (in Russian).

Authors

Milinchuk Victor Konstantinovich, Professor, Dr. Sci. (Chemistry)

E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Klinshpont Edward Reyngol'dovich, Associate Professor, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: kedward314@gmail.com

Belozerov Vladimir Ivanovich, Associate Professor, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [Khavroshina Irina Sergeevna, Student](mailto:v.i.belozerov@iate.obninsk.ru</p></div><div data-bbox=)

Sadikov El'nar Il'fatovich, Student